

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010942305

WPI Acc No: 1996-439255/199644

XRAM Acc No: C96-137918

**Electrolyte for mfg. zinc oxide film - comprises zinc and nitrate ions
and forms film of uniform thickness and compsn.**

Patent Assignee: OKUNO PHARM IND KK (OKUP); OSAKA CITY (OSAK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8217443	A	19960827	JP 9523775	A	19950213	199644 B
JP 3273294	B2	20020408	JP 9523775	A	19950213	200227

Priority Applications (No Type Date): JP 9523775 A 19950213

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8217443	A		5	C01G-009/02	
JP 3273294	B2		4	C01G-009/02	Previous Publ. patent JP 8217443

Abstract (Basic): JP 8217443 A

The electrolyte for mfg. ZnO film contains Zn²⁺ and NO₃⁻.

USE - Used for mfg. wurtzite type semiconducting ZnO film.

ADVANTAGE - Forms film having uniform thickness and compsn. even on
the large and complicated shape surface, without using large scale
appts.

Dwg.0/0

Title Terms: ELECTROLYTIC; MANUFACTURE; ZINC; OXIDE; FILM; COMPRISE; ZINC;
NITRATE; ION; FORM; FILM; UNIFORM; THICK; COMPOSITION

Derwent Class: L03; M11

International Patent Class (Main): C01G-009/02

International Patent Class (Additional): C23C-018/12; C25D-009/08;
C25D-011/38

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): L04-A03; M11-F

Derwent Registry Numbers: 0247-U; 1520-P; 1531-U; 1703-U; 1741-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3273294号

(P3273294)

(45) 発行日 平成14年4月8日(2002.4.8)

(24) 登録日 平成14年2月1日(2002.2.1)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 1 G 9/02

C 2 3 C 18/12

C 2 5 D 9/08

11/38

3 0 5

C 0 1 G 9/02

C 2 3 C 18/12

C 2 5 D 9/08

11/38

B

3 0 5

請求項の数2(全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平7-23775

(22) 出願日

平成7年2月13日(1995.2.13)

(65) 公開番号

特開平8-217443

(43) 公開日

平成8年8月27日(1996.8.27)

審査請求日

平成10年11月9日(1998.11.9)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年9月19日～
9月22日 社団法人応用物理学会主催の「第55回応用物
理学会学術講演会」において文書をもって発表

(73) 特許権者 591030499

大阪市

大阪府大阪市北区中之島1-3-20

(74) 上記1名の代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外5名)

(73) 特許権者 591021028

奥野製薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10
号

(74) 上記1名の代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外4名)

(72) 発明者 伊▲崎▼ 昌伸

奈良県北▲葛▼城郡河合町久美ヶ丘1丁
目4番地1

(72) 発明者 小見 崇

大阪府岸和田市南上町1-36-24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛膜作製用電解液

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛イオン0.001mol/l～0.5
mol/l、及び硝酸イオン0.001mol/l～
0.5mol/lを含有する水溶液からなることを特徴
とする酸化亜鉛膜作製用電解液。

【請求項2】 硝酸亜鉛水溶液である請求項1に記載の
酸化亜鉛膜作製用電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光学的透明性に優れた
ウルツ鉱型構造の半導体酸化亜鉛膜を形成し得る酸化亜
鉛膜作製用電解液に関する。

【0002】

【従来技術及びその課題】 酸化亜鉛は、ウルツ鉱型構造
を有する禁制帯幅が約3.4 eVの化合物半導体であ

2

り、光学的透明性、圧電性、導電性、発光性、蛍光性、
および光触媒性に優れた特性を有し、資源的にも豊富で
ある。このため、酸化亜鉛膜は、透明導電膜、半導体レ
ーザー、光導波路、ガスおよび湿度検知用センサー、表
面弾性波素子、発光素子、各種音響素子、薄膜バリスタ
などエレクトロニクス分野および光触媒など化学工業分
野の広い分野で幅広く応用されている。

【0003】 現在、酸化亜鉛膜は、CVD法、蒸着法、
スパッタリング法、MBE法などの乾式法、スプレーバ
イロリシス法、ゾルゲル法、液相成長法などの湿式法
などにより、基板上に成膜することによる作製が試みら
れている。この中でも、スパッタリング法は、他の方法
と比べて、低温で成膜され、均一な膜が得られるため、
現在、酸化亜鉛膜の多くはスパッタリング法により作製
されている。しかしながら、スパッタリング法を始め、

CVD法、蒸着法、MBE法等の方法では、成膜の際、成膜室の減圧あるいはガス混入、基板の加熱などの条件が必要となり、いずれの方法も真空排気装置、基板加熱装置、高周波電源などを含む大規模製造装置が必要であり、基板の面積が制限される、成膜速度が遅い、組成および膜厚の制御が難しい、複雑形状の基板上に均一な膜を作製することが難しいなどの欠点がある。また、スプレーバイロリシス法やゾルーゲル法においても、基板に成膜後、300℃から900℃程度の高温で加熱しなければならないため、加熱炉が必要であり、使用できる基板材料も制限される。

【0004】そこで、酸化亜鉛膜を幅広い用途に適用可能とするために、真空排気装置や加熱装置などの大規模装置を必要とせず、大面積および複雑形状の基板上に形成が可能であって、比較的成膜速度が速く、しかも膜厚および組成が均一で、その制御が容易である光学的透明性に優れたウルツ鉱型構造の半導体酸化亜鉛膜の製造方法の開発が望まれているのが現状である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液からの電解によって、大規模装置を必要とせず、大面積および複雑形状の基板上にも、膜厚および組成が均一で、光学的透明性に優れたウルツ鉱型構造の半導体酸化亜鉛膜を簡単に形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液からなることを特徴とする酸化亜鉛膜作製用電解液に係る。

【0007】本発明の酸化亜鉛膜作製用電解液は、亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液であればよく、例えば、亜鉛イオン及び硝酸イオンの両方のイオン源となる硝酸亜鉛を含有する水溶液、亜鉛イオン源として水溶性の亜鉛塩を含有し、硝酸イオン源として硝酸又は水溶性の硝酸塩を含有する水溶液等を用いることができる。

【0008】本発明で使用し得る水溶性の亜鉛塩としては、特に限定はなく、例えば、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、リン酸亜鉛、ピロリン酸亜鉛、炭酸亜鉛等を挙げることができる。また、水溶性の硝酸塩としても特に限定はなく、硝酸亜鉛、硝酸アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸リチウム、硝酸尿素等を挙げることができる。

【0009】本発明では、亜鉛イオン源として使用する化合物及び硝酸イオン源として使用する化合物は、それぞれ一種のものを用いてもよく、或いは複数のものを混合して用いてもよい。

【0010】本発明の電解液では、亜鉛イオン及び硝酸イオンの濃度は、広い範囲で調整できるが、濃度が低くなりすぎると電解条件を調整しても電析膜を形成するこ

とが困難になり、濃度が高くなりすぎると水酸化亜鉛膜が得られる傾向にある。このため、通常、亜鉛イオン及び硝酸イオンのそれぞれの濃度が、 0.001mol/l ～ 0.5mol/l （亜鉛分換算で $0.065\sim 32.7\text{g/l}$ ）程度の範囲にあることが適当であり、特に、それぞれの濃度が 0.1mol/l （亜鉛分換算で 6.5g/l ）程度であることが好ましい。

【0011】本発明では、この様に亜鉛イオン及び硝酸イオンを含有する水溶液を用いて電解反応を行なうことによって、光学的透明性に優れ、禁制帯幅が約3.4eVの半導体酸化亜鉛膜を形成することができる。これに対して、亜鉛イオンを含有するが、硝酸イオンを含有しない水溶液からは、亜鉛が電析して酸化亜鉛膜を形成することができない。

【0012】本発明の電解液を用いて酸化亜鉛膜を作製するには、通常の電解法がいずれも採用できる。たとえば、陰極電位は、電解液の濃度などに応じて適宜設定すればよいが、通常、 Ag/AgCl 電極基準で $-0.2\text{V}\sim -2.0\text{V}$ 程度が適当であり、 $-0.5\text{V}\sim -1.6\text{V}$ 程度が好ましく、 $-0.7\text{V}\sim -1.0\text{V}$ 程度が特に好ましい。この電位範囲での陰極電流密度は $0.00001\text{mA}/\text{cm}^2\sim 200\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度となるが、陰極電流密度は用いる基材の種類によっても変化する。酸化亜鉛膜の析出速度は、陰極電位が卑になるほど、言い換えれば陰極電流密度が大きいほど、大きくなる。

【0013】電解液の液温は、広い範囲で設定できるが、通常は、 $20^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 程度とすればよく、 62°C 程度が好ましい。また、電解液のpHが高くなりすぎると電解液中に沈殿が生成して、酸化亜鉛膜を得ることが不可能となるので、 $\text{pH}1\sim 7$ 程度とすることが適当であり、 $\text{pH}5.2$ 程度とすることが好ましい。

【0014】本発明では、上記電解液を用いて、これらの条件下で、無攪拌または攪拌下で電解を行なうことによって、酸化亜鉛膜を形成することができる。攪拌法としては、公知の方法をいずれも使用できる。電解に用いる陽極としては、通常の亜鉛めっきに用いられる陽極をいずれも使用でき、具体例としては、可溶性陽極である亜鉛の他に、カーボン、白金、白金めっきチタン等の不溶性陽極材料等を用いることができる。例えば、陽極として亜鉛を用いた場合には、溶解が均一で、電解液の組成がほぼ安定に保たれる。また、白金や白金めっきチタンなどの不溶性陽極を用いる場合には、亜鉛塩及び硝酸塩の補給を行ない、電解液のpHを調整することによって連続作業が可能となる。

【0015】本発明において、酸化亜鉛膜を形成する基材としては、特に限定されず、通常の電解めっきの対象となるすべての材料が含まれる。具体例としては、銅、鉄等の金属材料、NE SAガラス、ITOガラス等のガラス材料、セラミックス材料、プラスチック材料等が

例示される。基材には、上記電解を行う前に、常法に従って、前処理を施してもよい。また、電解後には、水洗、乾燥等通常行われている操作を行ってもよい。

【0016】

【発明の効果】本発明の酸化亜鉛膜作製電解液によれば、水溶液からの電解法によって酸化亜鉛膜を形成することができる。このような水溶液からの電解法によれば、真空排気装置や加熱炉などの大規模設備を必要とせず、工業的に用いられている電気めっき装置を使用でき、大面積および複雑形状の製品上にも膜厚および組成の均一な膜が作製でき、膜厚および組成を電解条件により容易に制御できるという利点がある。

【0017】本発明の電解液から形成される酸化亜鉛膜は、光学的透明性に優れた禁制帯幅が約3.4 eVの半導体酸化亜鉛膜であり、透明導電膜、光導波路、ガスお*

*および湿度検知用センサー、表面弾性波素子、発光素子、各種音響素子、薄膜バリスタ、液晶フィルター、光触媒等として有用である。

【0018】

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明の特徴をより一層明らかにする。

【0019】実施例1～8および比較例1～6

下記表1に記載の電解液を調製した。電解液中の亜鉛塩及び硝酸塩の濃度は、mol/lで示す。亜鉛塩の項で括弧内に示した数値は、亜鉛分換算量(g/l)であり、硝酸塩の項で括弧内に示した数値は、g/lで示した添加量である。また、表1に電解条件を併記する。

【0020】

【表1】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
電解液の組成 (mol/l)						
硝酸亜鉛	0.02(0.13)	0.1(6.5)				0.1(6.5)
硫酸亜鉛			0.1(6.5)			0.1(6.5)
塩化亜鉛				0.5(32.5)		
酢酸亜鉛					0.1(6.5)	
硝酸ナトリウム			0.1(8.5)			0.2(17)
硝酸アンモニウム				0.2(16)	0.2(16)	
電解条件						
電位 (V vs Ag/AgCl)	-0.6	-0.7	-1	-1.2	-0.7	-1
液温度 (°C)	50	62	50	62	60	62

	実施例		比較例			
	7	8	1	2	3	4
電解液の組成 (mol/l)						
硝酸亜鉛						
硫酸亜鉛	0.2(13)	0.05(3.3)	1(65)	0.1(6.5)		
塩化亜鉛		0.1(6.5)			1(65)	
酢酸亜鉛						0.5(33)
硝酸ナトリウム	0.1(8.5)	0.2(17)				
硝酸アンモニウム	0.2(16)	0.1(8)				
電解条件						
電位 (V vs Ag/AgCl)	-1.2	-1.4	-1.4	-1.4	-1.4	-1.4
液温度 (°C)	62	62	62	70	62	50

【0021】これらの電解液及び電解条件を用い、陰極にNE SAガラス、陽極に亜鉛板を使用して電解を行なうことによって成膜した。得られた電析膜の種類、析出速度、波長800 nmにおける透過率(%)及び光学的に求めた禁制帯幅を表2に示す。電析膜の種類はX線回折法により調べた。また、透過率の測定の際の参照物質※

※には大気を用いた。また、禁制帯幅は、180 nmから900 nmの範囲で測定した吸収曲線の吸収端波長より求めた。

【0022】

【表2】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
電析膜の種類	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛
析出速度 ($\mu\text{m/h}$)	2	3	6	12	3	6
透過率 (%)	72	74	74	75	74	72
禁制帯巾 (eV)	3.4	3.4	3.4	5.4	3.4	3.4

	実施例		比較例			
	7	8	1	2	3	4
電析膜の種類	酸化亜鉛	酸化亜鉛	亜鉛	亜鉛	亜鉛	亜鉛
析出速度 ($\mu\text{m/h}$)	12	14	—	—	—	—
透過率 (%)	70	73	0	0	0	0
禁制帯巾 (eV)	3.4	3.4	—	—	—	—

【0023】以上の結果より、本発明の電解液を用いれ * 導体酸化亜鉛膜が得られることがわかる。
ば、光学的透明性に優れた禁制帯幅が約3.4 eVの半* 【0024】

フロントページの続き

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開 平4-358095 (JP, A)
特開 平4-99882 (JP, A)
特開 平4-88176 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)

C01G 9/02
C23C 18/12
C25D 9/08
CA (STN)
WPI (DIALOG)
JICSTファイル (JOIS)
REGISTRY (STN)

BEST AVAILABLE COPY